

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2759510号

(45)発行日 平成10年(1998) 5 月28日

(24)登録日 平成10年(1998) 3 月20日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/08
15/02 1 0 1

F I
G 0 3 G 9/08 3 7 2
15/02 1 0 1
9/08 3 7 4

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平1-194021
(22)出願日 平成1年(1989) 7 月28日
(65)公開番号 特開平3-59564
(43)公開日 平成3年(1991) 3 月14日
審査請求日 平成7年(1995) 5 月12日

(73)特許権者 999999999
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 久木元 力
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(72)発明者 遊佐 寛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(72)発明者 瀧口 剛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

審査官 原 健司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 現像剤及び画像形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】帯電部材を被帯電体に接触させて外部より電圧を印加し帯電を行なう帯電工程と、静電像を現像する現像工程とを有する画像形成方法に用いられる現像剤であって、該現像剤がトナーと、平均粒径 $0.03\sim 1.0\mu\text{m}$ 、体積電気抵抗 $10^6\sim 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ の正帯電性樹脂微粒子 (A) 及び脂肪酸金属塩微粉末 (B) 及びシリコンオイルまたはワニスで処理した疎水性無機微粉末 (C) を含有することを特徴とする現像剤。

【請求項2】①帯電部材を被帯電体に接触させて外部より電圧を印加し帯電を行なう帯電工程と、
②トナーと、平均粒径 $0.03\sim 1.0\mu\text{m}$ 、体積電気抵抗 $10^6\sim 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ の正帯電性樹脂微粒子 (A) と脂肪酸金属塩微粉末 (B) 及びシリコンオイルまたはワニスで処理された疎水性無機微粉末 (C) を含有する現像剤を用い

2

る現像工程、とを有することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[産業上の利用分野]

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成法に於ける静電荷像を可視化するための現像剤及び画像形成方法に関する。さらに詳しくは、外部より電圧を印加した帯電部材を被帯電部材に接触させて帯電を行う帯電工程を有する電子写真法に用いられる現像剤及び画像形成方法に関する。

[従来の技術]

従来、電子写真装置等における帯電手段としてコロナ放電器が知られている。しかし、コロナ放電器は高電圧を印加しなければならない、オゾンの発生量が多い等の問題点を有している。

そこで、最近ではコロナ放電器を利用しないで接触帯電手段を利用することが検討されている。具体的には帯電部材である導電性ローラに電圧を印加してローラを被帯電体である感光体に接触させて感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。このような接触帯電手段を用いればコロナ放電器と比較して低電圧化がはかれ、オゾン発生量も減少する。

例えば、特公昭50-13661号公報においては、芯金にナイロン又はポリウレタンゴムからなる誘電体を被覆したローラを使うことによって感光紙を荷電する時に低電圧印加を可能にしている。

しかしながら、上記従来例において、芯金にナイロンを被覆した時ゴム等の弾性が無いので被帯電体と十分な接触を保つことができず、帯電不良を起こしてしまう。一方、芯金にポリウレタンゴムを被覆すると、ゴム系材料に含浸している軟化剤がしみ出てきて被帯電体に感光体を使用すると帯電部材が当接部において感光体停止時に感光体に固着する、あるいはその領域が画像ボケを生じるという問題点があった。また、帯電部材のゴム系材料中の軟化剤がしみ出てきて感光体表面に付着すると、感光体が低抵抗化して画像流れが起きてひどい時には使用不能となったり感光体表面に残留したトナーが帯電部材の表面に付着し、フィルミング現象が発生することがあった。そして、帯電部材表面に多量のトナーが固着すると帯電部材表面が絶縁化し帯電部材の帯電能力が失われ感光体表面の帯電が不均一となり、画像に影響が出てしまう。

これは帯電部材により強く感光体表面に押し付けられる為帯電部材や被帯電体表面への残留現像剤の固着さらには、傷や削れが起きやすくなるためである。

本発明に係る接触帯電装置では、帯電部材に直流電圧もしくは直流電圧に交流電圧を重畳したものを印加して用いているが、この際、帯電部材と感光体ドラムの接触部分周辺では、特に粒子径が小さく、重量の軽い残留現像剤の異常な帯電や飛翔運動の反復が繰り返され、この為帯電部材や感光体ドラム表面への残留現像剤の静電吸着や埋め込みが行われ易い状況に在り、従来のコロナ放電器による非接触帯電手段を用いる場合と非常に異なる。

一方、近年、小型で安価なパーソナルコースの複写機やレーザープリンター等が出現し、これらの小型機に於いては、メンテナンスフリーの立場から、感光体、現像器、クリーニング装置等を一体化したカートリッジ方式が用いられ、現像剤としても現像器の構造を簡単にできることから磁性一成分系現像剤を使用することが望まれる。

この様な乾式現像剤を使用する方法において、良好な画質の可視画像を形成するためには、現像剤が高い流動性を有し、かつ均一な帯電性を有することが必要であり、そのために従来よりケイ酸微粉末をトナー粉末に添

加混合することが行われている。然るにケイ酸微粉末はそのままでは親水性であるためにこれが添加された現像剤は空気中の湿気により凝集を生じて流動性が低下したり、甚だしい場合にはシリカの吸湿により現像剤の帯電性能を低下させてしまう。そこで疎水化処理したケイ酸微粉末を用いることが特開昭46-5782号、特開昭48-47345号、特開昭48-47346号等で提案されている。具体的には例えばケイ酸微粉末とジメチルジクロロシラン等の有機ケイ素化合物とを反応させ、ケイ酸微粉末表面のシラノール基を有機基で置換し、疎水化したケイ酸微粉末が用いられている。

このような磁性トナーに於いては、トナー自体の研磨効果が強く、感光体として有機光導電体（OPC）等の表面硬度の低い感光体への圧接が行われる様な画像形成工程において特にケイ酸微粉末を外添した現像剤では圧接部材及び感光体表面を削ることによる白ヌケ現象、圧接部材及び感光体に傷を付けてしまうことによるトナーの融着、フィルミング等の感光体汚染が生じ易く、はなはだしい場合には画像欠損を生じてしまう。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は接触帯電工程を有する画像形成装置においても感光体上にトナー融着を生じさせない現像剤及び画像形成方法の提供にある。

また本発明の目的は接触帯電装置を汚染しにくく、また汚染したとしても帯電ムラを生じない現像剤及び画像形成方法の提供にある。

また本発明の目的は高濃度でカブリのない画像の得られる現像剤及び画像形成方法の提供にある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

30 本発明は、帯電部材を被帯電体に接触させて外部より電圧を印加し帯電を行なう工程と、トナーと、平均粒径0.03~1.0 μ m、比電気抵抗 $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の正帯電性樹脂微粒子（A）と脂肪酸金属塩微粉末（B）及びシリコーンオイルまたはワニスで処理した疎水性無機微粉末（C）を含有する現像工程を有することを特徴とする現像剤及び画像形成方法に関する。

本発明において正帯電性球状樹脂粒子と、脂肪酸金属塩微粉末とシリコーンオイルまたはワニスで処理された無機微粉末を含有する現像剤が感光体上へのトナー融着に効果を示すのは以下の理由が考えられる。

まず感光体上へのトナー融着の原因となるのは複写またはプリント中に無機微粉末が当接部材によって感光体表面とこすられた際の傷であり、さらに感光体表面とトナー粒子との密着である。この場合、一部の無機微粉末がトナー粒子等から遊離状態で存在することが感光体表面の傷の発生を促進している。

本発明に係るトナーにおいては比電気抵抗 $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の負帯電性球状樹脂微粒子がその表面にシリコーンオイルまたはワニスで処理された無機微粉末を吸着する働きがあり、走査型電子顕微鏡による観察でも明らかで

ある。

吸着された該無機微粉体は遊離状態ではないので感光体表面を傷つけることなく、適度にシリコンオイルまたはワニス进行供給し脂肪酸金属塩微粉末とともに感光体表面に薄膜を形成し摩擦抵抗及び表面エネルギーの低減によってさらに感光体表面の傷及びトナー密着を防止している。

この効果によって本発明のトナーに係る感光体上のトナー融着の防止に対しより厳しい条件下でより高い効果を達成し得る。

また接触帯電装置をもった画像形成装置においてはクリーニングブレードからすり抜けた負帯電性樹脂粒子は接触帯電部材に吸着され、その後クリーニングブレードからすり抜けてくる遊離無機微粉体を該表面にさらに吸着し感光体表面を保護していると考えられる。

また近年ホストコンピューターの高性能化にともないプリント速度の速いレーザービームプリンター等が要求されているが、同時にオフィスの環境面からもオゾン発生のない画像形成装置が望まれている。

一般に接触帯電においてはプロセススピードの増加にしたがい印加電圧及び交流周波数を増加させることが感光体上の帯電を安定させるために必要となるが、同時に感光体への現像剤融着は発生しやすくなる欠点をもっている。

本発明者らは特定の物性（粒径、比電気抵抗）を持った正帯電性樹脂粒子と脂肪酸金属塩微粉末をシリコンオイル処理無機微粉体と併用した現像剤を接触帯電装置をもった画像形成方法に用いることでオゾンの発生を防ぎ感光体への現像剤融着を防止し得ることを見出した。

本発明に用いられる正荷電性樹脂微粒子は一次平均粒径が $0.03 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲で用いられ、好ましくは $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものをを用いる。 $1.0 \mu\text{m}$ より大きなものは比表面積が小さく遊離シリカの吸着に適當でなく感光体融着の防止効果が小さい。

また該正荷電性樹脂微粒子には比電気抵抗が $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ のものが用いられる。 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低いものをを用いると現像剤の帯電量を低下させ結果として画像濃度が低下する。また $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より高いものをを用いると現像剤の流動性を悪化させカブリの多い画像となる。

また該正帯電性樹脂微粒子（A）は現像剤100重量部中に $0.01 \sim 1.0$ 重量部（好ましくは $0.03 \sim 0.57$ 重量部）の範囲で用いられる。 $A > 1.0$ 重量部では画像濃度の低下が生じ $A < 0.01$ 重量部では感光体融着に対し効果が無い。

また該正帯電性樹脂微粒子はトリボ電荷量が $+50 \mu\text{C/g}$ ～ $+350 \mu\text{C/g}$ であることが好ましい。 $+50 \mu\text{C/g}$ 未満では感光体融着防止効果が小さく画像濃度が低下しやすい。 $+350 \mu\text{C/g}$ より大きいと流動性の悪化を生じる。

また本発明に用いられる脂肪酸金属塩微粉末（B）は正帯電性で転写されにくい方が好ましく、一次平均粒径

が $1 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、脂肪酸の炭素数は12以上のものが好ましい。

また本発明に用いられるシリコンオイルあるいはワニスで処理された疎水性無機微粉体（C）は疎水性金属酸化物微粉末であることが好ましく、疎水性シリカ微粉末であることがさらに好ましい。

BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $70 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対して無機微粉体0.1～3.0重量部、好ましくは0.2～2.0重量部使用するのが良い。

疎水性シリカ微粉体としては、負帯電性の疎水性シリカ微粉体が好ましい。

本発明の現像剤においては $A + B > C$ かつ $4B < C$ なる量で用いられる。 $A + B > C$ では流動性が悪化してカブリが増大し $4B > C$ では現像剤担持体及び感光体当接材料の汚染が生じ濃度低下、画像ムラなどが生じる。

本発明に用いる疎水性シリカ微粉体はトリボ電荷量が $-100 \mu\text{C/g}$ 乃至 $-300 \mu\text{C/g}$ を有するものが好ましく使用される。トリボ電荷量が $-100 \mu\text{C/g}$ に満たないものは、現像剤自体のトリボ電荷量を低下せしめ、湿度特性が低下する。また、 $-300 \mu\text{C/g}$ を越えるものをを用いると現像剤担持体メモリーを促進させ、また、シリカの劣化等の影響を受け易くなり、耐久特性に支障をきたす。また、 $300 \text{m}^2/\text{g}$ より細かいものは現像剤への添加効果がなく、 $70 \text{m}^2/\text{g}$ よりあらいものは遊離物としての存在確率が大きく、シリカの偏積や凝集物による黒ポチの発生原因となりやすい。

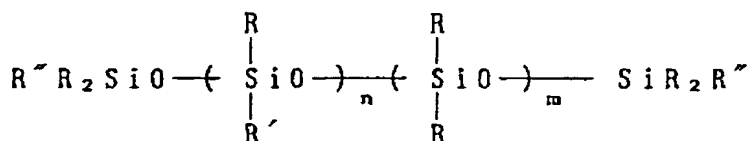
負帯電性のシリカ微粉体のトリボ値は次の方法で測定される。すなわち、 23.5°C 、 $60\% \text{RH}$ の環境下に1晩放置されたシリカ微粉体0.2gと200～300メッシュに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300）9.8gとを前記環境下で精秤し、およそ50c.c.の容積を持つポリエチレン製ふた付広口びん中で十分に（手に持って上下におよそ50回約20秒間振とうする）混合する。

次に第3図に示す様に底に400メッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器32に混合物約0.5gを入れ金属製のフタ34をする。このときの測定容器32全体の重量を秤り W_1 （g）とする。次に、吸引機31（測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口37から吸引し風量調節弁36を調整して真空計35の圧力を250mmHgとする。この状態で充分吸引を行いシリカを吸引除去する。このときの電位計39の電位をV（ボルト）とする。ここで38はコンデンサーであり容量をC（ μF ）とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 （g）とする。このシリカのトリボ電荷量（ $\mu\text{C/g}$ ）は下式の如く計算される。

$$\text{トリボ電荷量} = \frac{C V}{W_1 - W_2}$$

本発明に用いられるケイ酸微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されたいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、又 Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

又、乾式シリカにおいては製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によつてシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能*



R: $\text{C}_1 \sim 3$ のアルキル基

R': アルキル, ハロゲン変性アルキル,
フェニル, 変性フェニル等のシリ
コンオイル変性基

R'': $\text{C}_1 \sim 3$ のアルキル基又はアルコキシ基

例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられる。又、上記シリコンオイルは好ましくは 25°C における粘度がおよそ $50 \sim 1000$ センチストークスのものが用いられる。分子量が低すぎるシリコンオイルは加熱処理等により、揮発分が発生することがあり、又、分子量が高すぎると粘度が高くなりすぎ処理操作がしにくくなる。

シリコンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えば微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースシリカへシリコンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散※

Y: $\left\{ \begin{array}{l} \text{アルキル基} \\ \text{ビニル基, グリシドキシ基, メタ} \\ \text{クリル基を含む炭化水素基} \end{array} \right.$

n: 3~1 の整数

で表わされるもので例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等をあげることができる。

上記微粉体のシランカップリング剤処理は、微粉体を

*であり、それらも包含する。

その粒径は平均の一次粒径として、 $0.001 \sim 2 \mu$ の範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、 $0.002 \sim 0.2 \mu$ の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

本発明に用いられる微粉体のシリコンオイル処理においては、シリコンオイルがケイ酸微粉体の表面に塗布されることにより、シラノール基を完全に覆いかくすことができ、耐湿性が飛躍的に向上する。

本発明に使用されるシリコンオイル又はシリコンワニス固形分は、一般に次の式で示されるものであり、

※せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除去して作成しても良い。

又、本発明に用いられる微粉体を、まずシランカップリング剤で処理し、しかる後にシリコンオイル又はシリコンワニスで処理することはより好ましい。

一般にシリコンオイル処理のみでは、微粉体表面を覆うためのシリコンオイル量が多く、処理中に微粉体の凝集体ができやすく、現像剤に適用した場合現像剤の流動性が悪くなる場合も考えられ、シリコンオイルの処理工程を充分注意する必要がある。そこで良好な耐湿性を保ちつつ、微粉体の凝集体を除くためには、ケイ酸微粉体をシランカップリング剤で処理した後、シリコンオイルで処理する方がシリコンオイルの処理効果を充分発揮できるといことである。

本発明に用いられるシランカップリング剤は一般式

R_mSiY_n

R: アルコキシ基又は、塩素原子

m: 1~3 の整数

攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、微粉体を溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等一般に知られた方法で処理することができる。

本発明におけるシリコンオイル又はシリコンワニスの処理量は、微粉体の比表面積に対し $1 \sim 35\%$ 、より好ましくは $2 \sim 30\%$ が良い。上記処理量を限定した理由は、シリコンオイル処理量が少なすぎると、シランカップリング剤処理のみと同一の結果となり耐湿性が向上せず高湿下では微粉体が吸湿してしまい高品位のコピー画像が

得られなくなる。又、シリコンオイル処理量が多すぎると、前述の微粉体の凝集体ができやすくなり、又、はなはだしくは遊離のシリコンオイルができてしまうため、現像剤に適用した場合流動性を向上することができない等の欠点が生じる。

本発明における無機微粉体の疎水化度は、以下の方法で測定された値を用いる。もちろん、この測定法を参照しながら他の測定法の適用も可能である。

密栓式の200mlの分液ロートにイオン交換水100mlおよび試料0.1gを入れ、振とう機（ターブラシェーカーミキサーT2C型）で90rpmの条件で10分間振とうする。振とう後10分間静置し、無機粉末層と水層が分離した後、下層の水層を20～30ml採取し、10mmセルに入れ、500nmの波長でシリカ微粉体を入れていないブランクのイオン交換水を基準として透過率を測定し、その透過率の値をもって無機微粉体の疎水化度とするものである。

本発明における疎水性無機微粉体の疎水化度は、60%以上（より好ましくは90%以上）を有する。疎水化度が90%未満であると、高湿下での無機微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られにくい。

本発明に用いられる負帯電性樹脂粒子のトリボ電荷量は次のようにして測定される。

すなわち、25℃、50～60%RHの環境下に1晩放置された樹脂微粒子0.2gと200～300メッシュに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300）99.8gとを前記環境下でおよそ200ccの容積を持つアルミニウム製ポットに入れ、60分間混合したのち、400メッシュスクリーンを有するアルミニウム製のセルを用いて、0.5kg/cm²のブロー圧にて、ブローオフ法により樹脂微粒子のトリボ電荷量を測定する。

平均粒径の測定については、コールターカウンターN4（日科機製）にて溶媒中に超音波により分散された状態で測定する。またCAPA-5000型（堀場製作所製）で測定してもよい。また重合法等により得られた事実上単分散のものは倍率7500～10,000倍の走査型顕微鏡写真（SEM像）により測定してもよい。

本発明における電氣的比抵抗（体積固有抵抗）の測定は例えば第4図に示した装置で行う。同図において41は台座。42は押圧手段で、ハンドプレスに接続されていて、圧力計43が付属している。44は直径3.100cmの硬質ガラスセルで、中に試料45を入れる。46は真鍮製のプレスラムで、直径4.266cm、面積14.2857cm²。47はステンレス製の押棒で、半径0.397cm、面積0.496cm²で、プレスラム46からの圧力を試料45に加える。48は真鍮製の台。49及び50はベークライト製の絶縁板。51はプレスラム46と台48に接続された抵抗計、52はダイヤルゲージである。

第4図の装置において、ハンドプレスに油圧20kg/cm²の圧力をかけると、試料には576kg/cm²の圧力がかか

る。抵抗計51から抵抗を読み取り、試料の断面積をかけて、ダイヤルゲージ52から読み取った試料の高さで割って体積固有抵抗を求める。

また本発明に使用される正帯電性樹脂微粒子は球形状のものが好ましく具体的には該樹脂微粒子の長径に対する短径の比（長径／短径）が1.0～1.02のものが感光体融着の防止効果に優れている。該樹脂微粒子は乳化重合法、スプレードライ法などによって製造される。

好ましくはメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-メチル-N-フェニルエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジンなどのビニルモノマーまたはそれらのモノマーの混合物を共重合した樹脂粒子を用いる。

樹脂粒子に正荷電性を付与するために、含窒素重合開始剤を使用してモノマーを重合する方法を用いても良い。

またジビニルベンゼン等で架橋されていてもよく、比電気抵抗及びトリボ電荷量調整のために表面が金属、金属酸化物、顔料、染料、界面活性剤等で処理されていることも本発明の好ましい形態である。

本発明に係るトナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

また、本発明に係るトナーにさらに添加し得る着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアン、鉄黒などが使用できる。

また本発明は磁性トナーが好ましい。本発明に係る磁

性トナーに含有される磁性微粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末、もしくはマグネタイト、 γ - Fe_2O_3 、フェライトなどの合金や化合物が使用できる。

これらの磁性微粒子は窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $2.5\sim 12\text{m}^2/\text{g}$ 、さらにモース硬度が $5\sim 7$ の磁性粉が好ましい。この磁性粉の含有量はトナー重量に対して $10\sim 70$ 重量%が良い。

また、本発明のトナーは負荷電性が好ましく必要に応じて荷電制御剤を含有しても良く、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯塩等の負荷電制御剤が用いられる。さらに本発明に係る磁性トナーは体積固有抵抗が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、特に $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であるのがトリボ電荷及び静電転写性の点で好ましい。ここで言う体積固有抵抗は、トナーを $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧で成型し、これに $100\text{V}/\text{cm}$ の電界を印加して、印加後1分を経た後の電流値から換算した値として定義される。

本発明の現像剤には、実質的な悪影響を与えない限りにおいて、さらに他の添加剤例えば定着助剤（例えば低分子量ポリエチレンなど）、あるいは導電性付与剤として酸化スズの如き金属酸化物等を加えても良い。

本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、あるいは結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合させてトナーを得る重合法トナー製造法等、それぞれの方法が応用出来る。

以下、本発明の現像剤及び画像形成方法に適用可能な本発明の接触帯電工程について具体的に説明する。

第1図は、本発明の一実施例を示した接触帯電装置の概略構成図である。1は被帯電体である感光体ドラムであり、アルミニウム製のドラム基体1aの外周面に感光体層である有機光導電体（OPC）1bを形成してなるもので矢印方向に所定の速度で回転する。本実施例において、感光体ドラム1は外径 $30\text{mm}\phi$ である。2は上記感光体ドラム1に所定圧力をもって接触させた帯電部材である帯電ローラーであり、金属芯金2aに導電性ゴム層2bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層2cを設けた。本実施例での表面層は、離型性被膜であり、離型性被膜を設けることは本発明に係る現像剤及び画像形成方法とのマッチング上好ましい。但し離型性被膜は、抵抗が大きすぎると感光体ドラム1が帯電されず、抵抗が小さすぎると感光体ドラム1に大きな電圧がかかり過ぎ、ドラムの損傷、ピンホールの発生が起こるので適度な抵抗、即ち体積抵抗率 $10^9\sim 10^{14}\Omega\text{m}$ が良く、この時の離型性被膜の厚さは $3.0\mu\text{m}$ 以内が好ましい。また、被膜

の厚さの下限は被膜がハガレ、メクレがなければ良く $5\mu\text{m}$ くらいと考えられる。

本実施例では帯電ローラー2の外径は $12\text{mm}\phi$ であり、導電ゴム層2bはEPDM、表面層2cには厚み $10\mu\text{m}$ のナイロン系樹脂を用いた。帯電ローラー2の硬度は 54.5° （ASKER-C）とした。Eはこの帯電ローラー2に電圧を印加する電源部で所定の電圧を帯電ローラー2の芯金2aに供給する。第1図においてEは直流電圧を示しているが、直流電圧に交流電圧を重ねたものが好ましい。

この場合の好ましいプロセス条件を下記に示す。

当接圧	$5\sim 500\text{g}/\text{cm}$
交流電圧	$0.5\sim 5\text{KV}_{\text{PP}}$
交流周波数	$50\sim 3000\text{Hz}$
直流電圧	$-200\sim -900\text{V}$

第2図は本発明の他の実施例を示す接触帯電部材の概略構成図である。前述第1図の装置と共通部材には同一の符号を付して再度の説明は省略する。

本実施例の接触帯電部材2'は感光体ドラム1に所定圧力をもって順方向に当接させたブレード状のものであり、このブレード2'は電圧が供給される金属支持部材2'aに導電性ゴム2'bが支持され、感光体ドラム1との当接部分には、離型性被膜となる表面層2'cが設けられている。表面層2'cとしては厚み $10\mu\text{m}$ のナイロンを用いた。この実施例によれば、ブレードと感光体ドラムとの接着といった不具合もなく前記実施例と同様の作用効果がある。

前述した実施例では帯電部材としてローラー状、ブレード状のものを使ったが、これに限るものでなく、他の形状についても本発明を実施することができる。

また、本実施例としては帯電部材が導電ゴム層と離型性被膜から構成されているが、それに限らず、導電ゴム層と離型性被膜表層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば環境変動の小さいヒドリンゴム層を形成すると良い。

また、離型性被膜としてナイロン系樹脂の代りにPVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）を用いても良い。感光体としては、アモルファスシリコン、セレン、 ZnO 等でも使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層の軟化剤が感光体に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。

又、本発明に係るクリーニング工程については、一般にトナー像転写後の感光ドラムはクリーナーのブレードやローラの如きクリーニング部材により転写残りトナー分やその他の汚染物の拭き除去を受けて清浄面化され繰り返して像形成に供される。

又、係るクリーニング工程を、電子写真法に関わる、帯電工程や現像工程、或いは、転写工程の中で同時に行

なうことも可能である。

本発明は潜像担体の表面が有機化合物である画像形成装置に対し特に有効である。有機化合物が表面層を形成している場合、トナー中に含まれる結着樹脂との接着性が良く、特に同質の材料を用いた場合、接点に於いては化学的な結合が生じ、転写性が低下するためである。

本発明に用いる潜像担体の表面物質としては、シリコン樹脂、塩化ビニリデン、エチレン-塩ビ、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メチルメタクリレート、スチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることなく、他のモノマー或いは、例示樹脂間での共重合、ブレンド等も使用する事ができる。

本発明は、潜像担体の直径が50mm以下の画像形成装置*

スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体（共重合重量比8:2, $M_w=25$ 万）	100部
磁性体微粉体（BET値 $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ）	60部
負荷電性制御剤 （モノアゾ染料系クロム錯体）	1部
低分子量ポリプロピレン（ $M_w=6,000$ ）	3部

上記混合物を、140℃に加熱された2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた※

※微粉砕粉を風力分級して、体積平均粒径 $12 \mu\text{m}$ の磁性粒子分級粉「トナー」(I) ($T_g 60^\circ\text{C}$) を得た。

製造例 2

スチレン-2-エチルヘキシル アクリレート共重合体 （共重合比8:2, $M_w=20$ 万）	100部
磁性体微粉体（BET値 $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ）	60部
負荷電性制御剤 （サリチル酸系クロム錯体）	3部
低分子量ポリプロピレン（ $M_w=6,000$ ）	3部

上記成分を製造例1と同様にして磁性粒子分級粉「トナー」(II) ($T_g 55^\circ\text{C}$) を得た。

実施例及び比較例

正帯電性樹脂微粒子及びシリカ微粉末を上記磁性粒子分級粉に加えて、ヘンシェルミキサーで混合し、正帯電性樹脂微粒子及びシリカ微粉末が外添されているトナーを有する現像剤を得た。

次に、これらの調製された個々の磁性現像剤を第1図に示す接触帯電装置を有する画像形成装置（キャノン製 LBP-8II改造機）を用い、直流電圧と交流電圧（600Hz、1500V_{pp}）を印加し16枚（A4）／分のプリント速度で連続して反転現像方式でトナー画像を形成する実写テストを常温常湿（25℃、60%RH）で行い、プリントアウト画像を評価した。又、同時に帯電部材（ローラー型）及び

*に対し特に有効である。小径ドラムの場合、同一の線圧にしても曲率が大きい為、当接部に於いて圧力の集中が起こりやすい為である。

ベルト感光体でも同一の現象があると考えられ、転写部での曲率半径25mm以下の画像形成装置に対しても有効である。

〔実施例〕

以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが以下実施例にもとづいて具体的に本発明の方法について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数は重量部である。

製造例 1

感光ドラム表面の様子を観察した。

第1表に正帯電性樹脂微粒子の物性、第2表に疎水性シリカの物性、第3表に現像剤の組成及び評価結果を示した。帯電装置は実施例5で第2図のブレード型を用いた以外はすべて第1図のローラー型を用いた。

以下に評価基準を示す。

カブリ

○…ほとんどない

△…カブリしているが実用可

×…実用不可

感光体融着

○ …全く融着しない

○△…A4ベタ黒中に1～3点の融着

△ …A4ベタ黒中に3～10点の融着

× …A4ベタ黒中に10点以上の融着

第1表 正帯電性樹脂粒子(A)

	粒径 [μm]	比電気抵抗 [$\Omega\cdot\text{cm}$]	トリボ電荷量 [$\mu\text{C/g}$]	Tg [$^{\circ}\text{C}$]	組成
A-1	0.07	3×10^7	+100	110	メチルメタクリレート
A-2	0.3	9×10^7	+330	114	メチルメタクリレート -ジエチル アミノエチル メタクリレート
A-3	0.2	7×10^6	+280	110	メチルメタクリレート +含窒素開始剤
A-4	1.3	5×10^6	+150	108	メチルメタクリレート
A-5	0.4	7×10^{11}	+500	95	メチルメタクリレート

第2表 疎水性シリカ(B)

	BET比表面積 [m^2/g]	トリボ電荷量 [$\mu\text{C/g}$]	疎水化度 [%]	処理剤
B-1	200	-250	98	ヘキサメチルジシラザン+シリコーンオイル
B-2	300	-230	95	ヘキサメチルジシラザン
B-3	200	-30	全て水に漏れる	未処理

10

第 3 表

	磁性 トナ ー	疎水性シリ カ添加量 【％】	正帯電性樹 脂微粒子添 加量【％】	脂肪酸金属塩微粉末添加量 【％】	画像濃 度 (初期)	カブリ (初期)	感光体融着 (500枚後) (10,000枚後)	
実施例1	I	B-1 0.6	A-1 0.1	ステアリン酸亜鉛 0.1	1.4	○	○	○
〃 2	〃	〃 0.8	A-2 0.1	〃 0.15	1.35	○	○	○
〃 3	〃	〃 0.6	A-3 0.4	〃 0.1	1.3	○	○	○
〃 4	〃	〃 0.6	A-2 0.2	ラウリル酸亜鉛 0.1	1.4	○	○	○
〃 5	II	〃 0.4	A-2 0.2	ステアリン酸アルミ 0.1	1.4	○	○	○
比較例1	I	B-1 0.6	A-4 0.1	ステアリン酸亜鉛 0.1	1.4	×	○	×
〃 2	〃	〃 0.6	A-5 0.1	〃 0.1	1.1	×	○	×
〃 3	〃	B-3 0.6	—	—	0.5	△	×	×
〃 4	〃	B-1 0.6	A-1 0.2	—	1.4	○	○△	×
〃 5	〃	〃 0.6	—	ステアリン酸亜鉛 0.2	1.4	○	×	△

[発明の効果]

本発明によれば、特定の物性（粒径、比電気抵抗）を持った正帯電性樹脂粒子と脂肪酸金属塩微粉末をシリコーンオイル処理無機微粉体と併用した現像剤を接触帯電装置をもった画像形成方法に用いることで、オゾンの発生を防ぎ感光体への現像剤融着を防止し得、トナー汚染
40
やカブリの生じない高品質の画像を得ることができる。

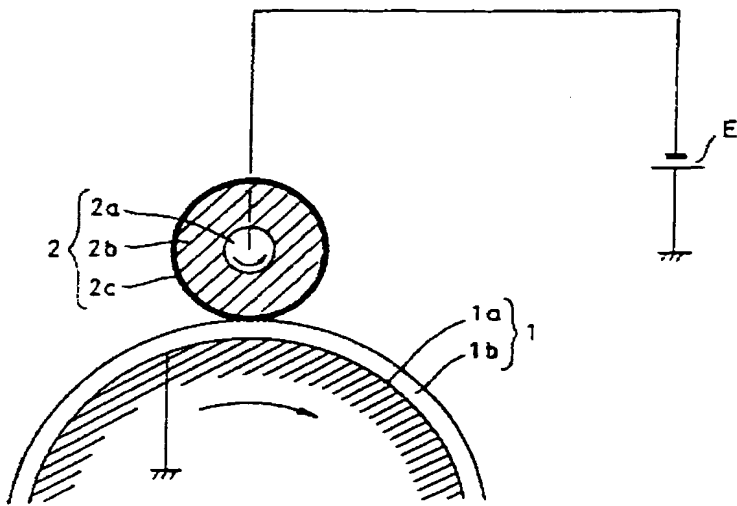
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の帯電ローラの概略を示した説明図、第2図は本発明の他の実施例であるブレードの概略を示した説明図、第3図はトリボ電荷量の測定装置の概略図、第4図は電気的比抵抗の測定装置の説明図である。

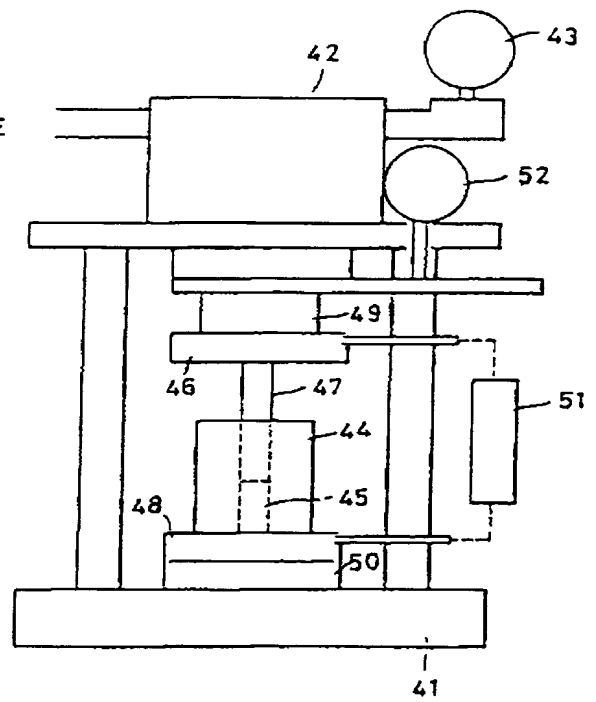
1…感光体ドラム、2、2'…帯電部材

E…電源

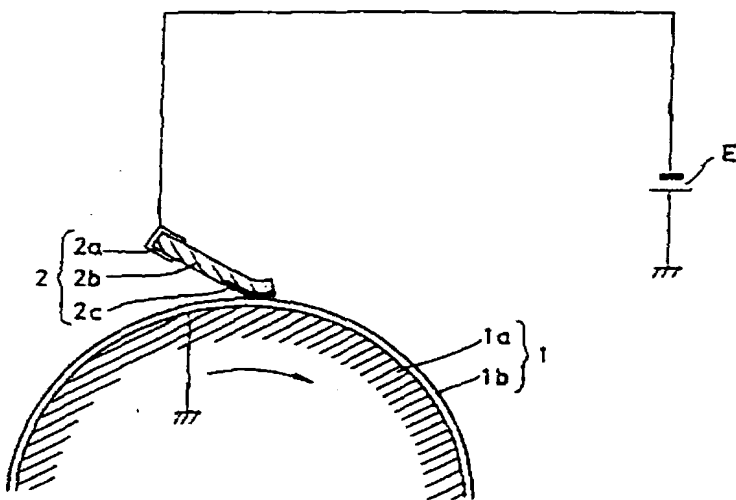
【第 1 図】



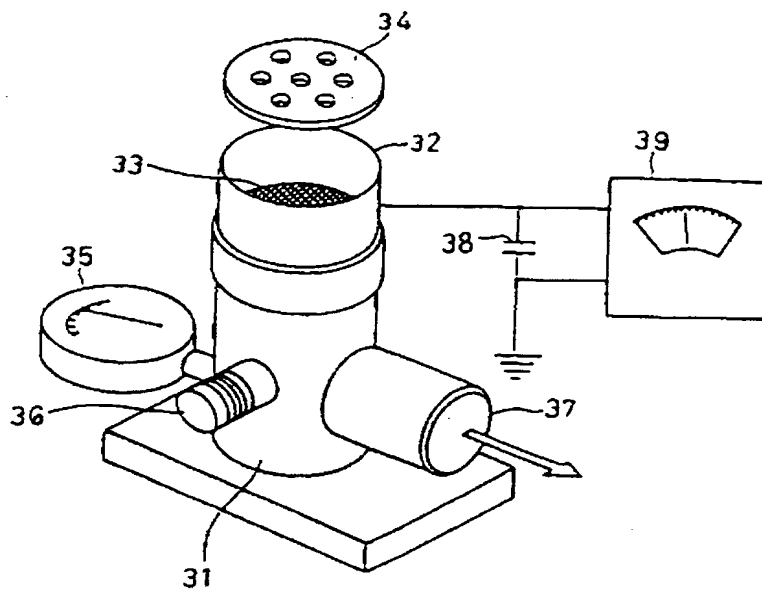
【第 4 図】



【第 2 図】



【第 3 図】



フロントページの続き

(72) 発明者 富山 晃一
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キ
ヤノン株式会社内

(56) 参考文献 特開 昭 64-91142 (J P, A)
特開 昭 64-77075 (J P, A)
特開 平 1-113762 (J P, A)
特開 平 1-126660 (J P, A)
特開 平 1-154163 (J P, A)
特開 平 1-177579 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁶, D B 名)

G03G 9/08

G03G 15/02